

Лекція № 5

Тема: Алкадієни.

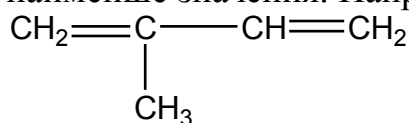
План.

1. Класифікація. Будова. Номенклатура.
2. Методи добування.
3. Хімічні властивості.

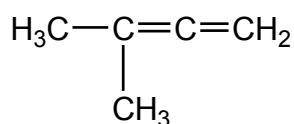
Алкадієни – ненасичені вуглеводні з двома подвійними етиленовими зв'язками. Алкадієни або дієнові вуглеводні ізомерні відповідним алкінам і мають загальну формулу:



За систематичною номенклатурою ІЮПАК дієнові вуглеводні називають так, як етиленові, але суфікс –ен замінюють на суфікс –дієн. Положення подвійних зв'язків позначають цифрами, які вказують, після яких вуглецевих атомів розміщені ці зв'язки. Нумерують вуглецевий ланцюг так. Щоб цифри, які вказують положення подвійних зв'язків, мали в номенклатурі найменше значення. Наприклад,



2 метилбутадієн-1,3



3 метилбутадієн

Дієни називають також за історичною номенклатурою. Наприклад, бутадієн – 1,3 називають дивінілом; 2 – метилбутадієн – 1,3 – ізопреном.

Класифікація. Залежно від взаємного розміщення подвійних зв'язків алкадієни поділяють на 3 групи.

1. алєни: подвійні зв'язки розміщені біля одного атома вуглецю.

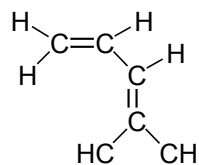
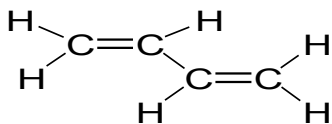
Наприклад: пропадієн – 1,2 $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$

2. алкадієни з ізольованими подвійними зв'язками: подвійні зв'язки відділені однією або кількома групами:



3. **спряжені:** послідовно чергуються, подвійний зв'язок $\text{C}=\text{C}$, одинарний зв'язок $\text{C}-\text{C}$ і знову подвійний зв'язок $\text{C}=\text{C}$ (чергування Π - і σ - зв'язків).

Першим представником гомологічного ряду спряжених дієнів є бутадієн – 1,3. Він існує в двох формах: S-транс- та S-цис-бутадієн – 1,3



S-транс-Бутадиєн – 1,3
валентні кути = 120°

S-цис-Бутадиєн – 1,3

S-Транс-форма майже на 11 кДж/моль стабільніша, ніж S-цис-форма.

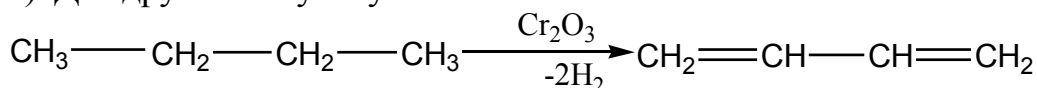
Всі атоми в молекулі бутадиєну – 1,3 розташовані в одній площині.

Довжина зв'язку між атомами вуглецю C₂-C₃ дорівнює 0,148 нм, а C=C – 0,137 нм.

При заміщенні атому водню в бутадиєні 1,3 різними функцій ними групами замість статичного ефекту спряження отримуємо динамічний ефект спряження.

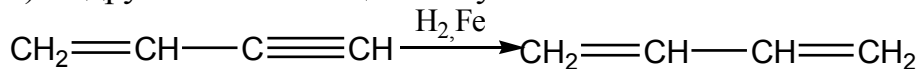
2.Методи добування

1) Дегідрування бутану:

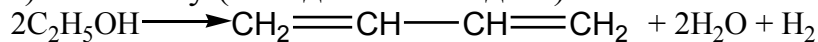


бутан 1,3 – бутадиєн

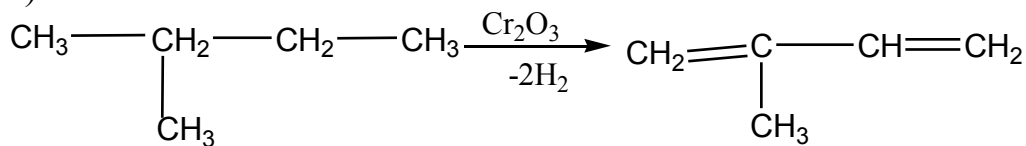
2) Гідрування вініл-ацетилену:



3) З етанолу (метод С.В. Лебедева)

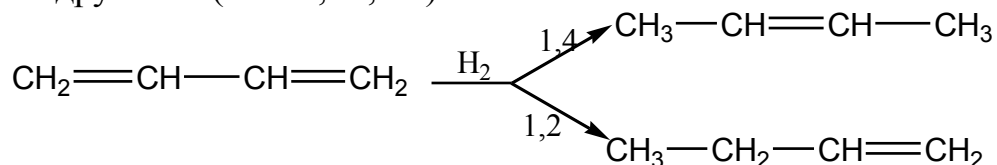


4) З гомологів:

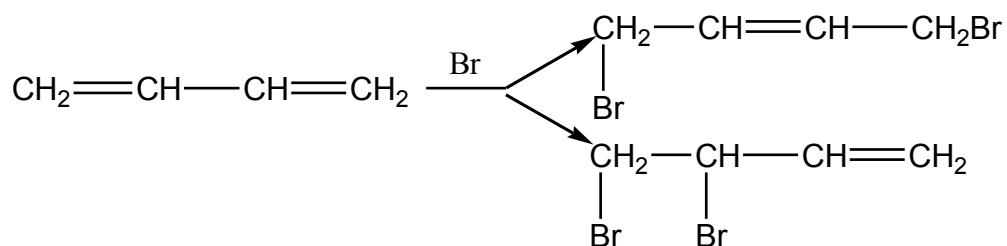


3.Хімічні властивості:

- гідрування (kat: Ni, Pt, Pd)

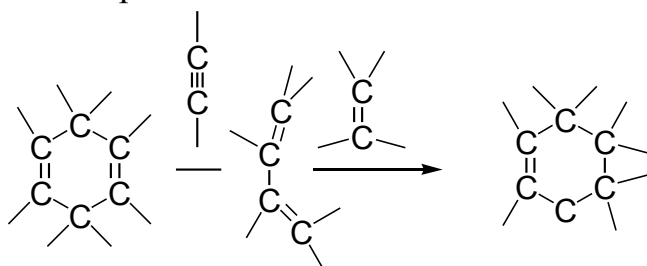


- галогенування. Хлор і бром залежно від умов реакції можуть приєднуватися до спряжених дієнів, як за іонним, так і за радикальним механізмом. При галогенуванні бромною водою, бромна вода знебарвлюється, ця реакція є якісною.



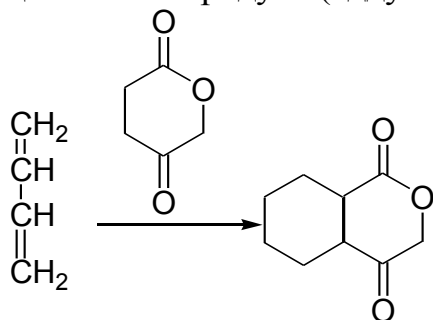
- приєднання галоген-водню: дієни приєднують вуглеводні аналогічно галогенуванню і утворюють продукти 1,2 – і – 1,4 - приєднання, а також здатні до алільного перегрупування.

- діє новий синтез (реакція Дільса-Альдера). Дієновим синтезом називають реакцію 1,4 – приєднання до спряжених дієнів речовин, які мають подвійний або потрійний зв'язок.



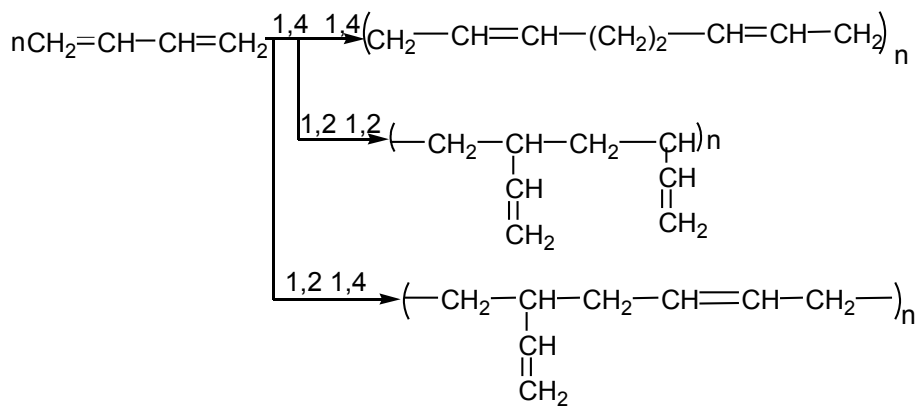
В діє новому синтезі беруть участь спряжені дієни та ненасичена сполука (дієнофіл). Дієнофілами може бути значна кількість органічних сполук. Високореакційноздатними є такі дієнофіли, подвійний зв'язок яких активований електроніоакцепторними групами.

Типовим прикладом дієнового синтезу є приєднання малеїнового ангідриду до дивінілу в 1,4 – положення, в результаті якого утворюється циклічний продукт (аддукт) – ангідрид 1,2,3,6 – тетрагідофталенової кислоти.



Реакція спряжених алкадієнів з малеїновим ангідридом використовується для їх ідентифікації а також для кількісного визначення спряжених дієнів і в органічному синтезі.

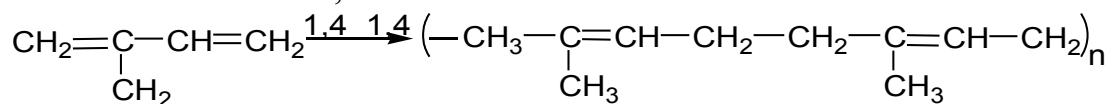
- полімеризація



Під дією різних каталізаторів та світла алкадієни полімеризуються.

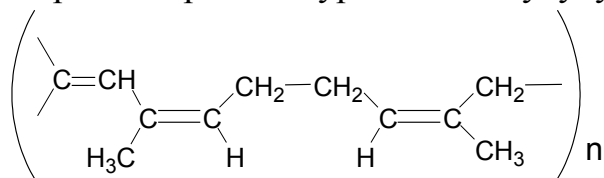
В ході полімеризації утворюється каучук. Розрізняють 2 види каучуків: натуральний і синтетичний.

Натуральний каучук добувають з соку каучуконосів (бразильська гевея, різні родичі кульбаби звичайної). Загальна формула натурального каучуку (C_5H_8). Каучук являє собою ненасичений вуглеводень, макромолекули якого побудовані з періодично повторювальних ізогренових груп, які з'єднані між собою за схемою – 1,4.

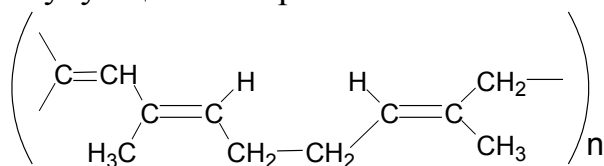


Довгий ланцюг вуглеводневих атомів в наслідок обертання С-С може приймати різноманітні конформації. При значній довжині молекули енергетично вигідна скручена молекула. Розкручення та скручення молекули свідчить про її еластичність.

Подібний до натурального каучуку отримують продукт із рослин молока (гутаперчі → полімер C_5H_8). Різні властивості пов'язані стеріоізомерією натурального каучуку.

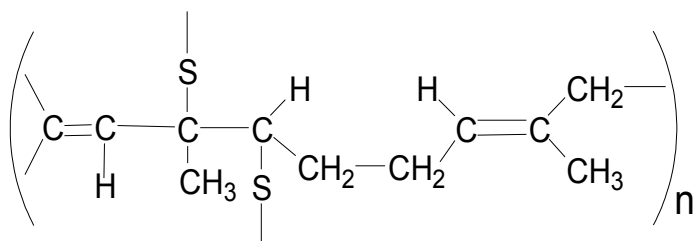


Каучук цис-ізомер

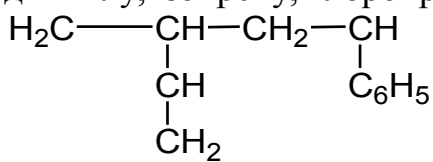


Гутаперч транс-ізомер

Каучук розчинний у бензолі (C_6H_6), сірко-вуглеці та хлороформі. Внаслідок обробки сіркою каучук вулканізується (утворюються еластична гума). Має від 0,5 до 5% S. Це приводить до втрати пластичності, але збільшується міцність, якщо до каучуку добавляють більше сірки (від 25%), то утворюється твердий матеріал – ебоніт.

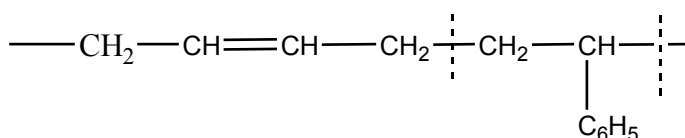


У 1930 р. С.В. Лебедєв добув з етанолу синтетичний каучук. У сучасній промисловості синтетичний каучук добувають переважно полімеризацією дивінілу, ізопрену, хлоропрену, стиролу, акрилонітрилу.



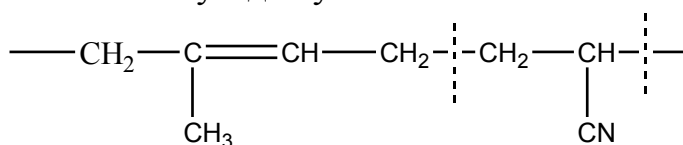
стирол

В теперішній час синтетичні каучуки одержують методами сумісної полімеризації бутадієну, ізопрену, хлоропрену зі стиролом акрилонітрилом:



Залишок бутадієну

залишок стиролу



Залишок ізопрену

залишок акрилонітрилу

Синтетичний може вулканізувати ся і перетворюватися при цьому на гуму. Каучук та вироби з гуми грають велику роль у техніці та побуті.

Література

1. Степаненко Б.Н. Курс органической химии. (в 2-х частях), ч. 2. Карбоциклические и гетероциклические соединения. Учеб. для вузов. 6-е перер. и доп. М.: Высшая школа. 1981.
2. Тейлор Г. Основы органической химии для студентов нехимических специальностей./ пер. с англ. Е.Д./ М.: Мир. 1989.
3. Черных В.П., Зименковский Б.С., Гриценко И.С. Органическая химия. В 3-х томах. Харьков: Основа. 1993, 1995, 1998.
4. Домбровський А.В. Органічна хімія. Навч. посіб. – К.: Вища школа. 1991